

L1 ANSWER 1 OF 1 CA COPYRIGHT 2005 ACS on STN
 AN 131:200272 CA
 ED Entered STN: 01 Oct 1999
 TI Olefin polymerization catalysts and manufacture of polyolefins having high bulk density
 IN Kaminaka, Manabu; Matsuoka, Hitoshi
 PA Tokuyama K. K., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 8 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM C08F004-642
 ICS C08F010-00
 CC 35-3 (Chemistry of Synthetic High Polymers)
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 11240912	A2	19990907	JP 1998-366648	19981224 <--
PRAI	JP 1997-360281	A	19971226		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
------------	-------	------------------------------------

JP 11240912	ICM	C08F004-642
	ICS	C08F010-00

OS MARPAT 131:200272

AB The catalysts consist of (A) prepolymd. catalysts prepd. by prepolymn. of olefins in the presence of metallocene compds., aluminoxanes, and finely powd. inorg. carriers, and contacting the resulting solid components with aluminoxanes or noncoordinative ionic compds. and (B) organoaluminum compds. Thus, rac-dimethylsilylenebis-1-(2-methylbenzindenyl)zirconium dichloride was supported on silica gel-supported Me aluminoxane to give a metallocene catalyst, then propylene was prepolymd. with it and triisobutylaluminum (I) in heptane to give a solid component (A). Then A was contacted with Me aluminoxane to give a catalyst (B). Propylene was polymd. in the presence of B and I to 9900 g/g-catalyst-2-h polymer having MFR 2.3 g/10 min, bulk. d. 0.45 g/cm³, angle of repose 33.5.degree., and av. particle size 770 .mu.m.

ST propylene prepolymd metallocene catalyst aluminoxane; bulky polyolefin manuf metallocene catalyst

IT Aluminoxanes

RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses)

(Me; olefin-prepolymd. metallocene catalysts for manuf. of polyolefins with high bulk d.)

IT Silica gel, uses

RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses)

(catalyst supports; olefin-prepolymd. metallocene catalysts for manuf. of polyolefins with high bulk d.)

IT Polymerization catalysts

(metallocene; olefin-prepolymd. metallocene catalysts for manuf. of polyolefins with high bulk d.)

IT Polyolefins

RL: IMF (Industrial manufacture); PRP (Properties); PREP (Preparation)

(olefin-prepolymd. metallocene catalysts for manuf. of polyolefins with high bulk d.)

IT 100-99-2, Triisobutylaluminum, uses 118612-00-3 136040-19-2,
 Triphenylcarbonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate 143278-86-8
 150995-51-0 241822-09-3

RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses)

(olefin-prepolymd. metallocene catalysts for manuf. of polyolefins with high bulk d.)

IT 115-07-1, 1-Propene, reactions

RL: CAT (Catalyst use); RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent); USES

(Uses)

(olefin-prepolymd. metallocene catalysts for manuf. of polyolefins with high bulk d.)

IT 9003-07-0P, Polypropylene

RL: IMF (Industrial manufacture); PRP (Properties); PREP (Preparation)

(olefin-prepolymd. metallocene catalysts for manuf. of polyolefins with high bulk d.)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-240912

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月7日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 8 F 4/642
10/00

識別記号

F I

C 0 8 F 4/642
10/00

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-366648

(22) 出願日 平成10年(1998)12月24日

(31) 優先権主張番号 特願平9-360281

(32) 優先日 平9(1997)12月26日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003182

株式会社トクヤマ

山口県徳山市御影町1番1号

(72) 発明者 紙中 学

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社ト
クヤマ内

(72) 発明者 松岡 仁志

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社ト
クヤマ内

(54) 【発明の名称】 オレフィン重合用触媒およびポリオレフィンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ポリオレフィンの製造において、高い活性を示す触媒系により優れた嵩比重を有するポリマーをすること。

【解決手段】 下記成分

[A] メタロセン化合物

[B] アルミノキサン化合物

[C] 無機微粒子担体からなる触媒成分に、先ずプロピレンを予備重合させ、次いで、予備重合して得られた固体成分をアルミノキサン化合物もしくは非配位性イオン化合物と接触処理して得られた予備重合触媒と

[D] 有機アルミニウム化合物とからなるオレフィン重合用触媒およびポリオレフィンの製造方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(1) 下記成分からなる触媒成分の存在下にオレフィンを予備重合して得られた固体成分を、アルミノキサン化合物もしくは非配位性イオン化合物と接触処理して得られた予備重合触媒と

[A]メタロセン化合物

[B]アルミノキサン化合物

[C]無機微粒子担体

(2) [D]有機アルミニウム化合物とからなるオレフィン重合用触媒。

【請求項2】請求項1に記載されたオレフィン重合用触媒の存在下で、オレフィンを重合または共重合させることを特徴とするポリオレフィンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、予めオレフィンを特定の予備重合をせしめて得られた固体成分を、アルミノキサン化合物もしくは非配位性イオン化合物と接触処理して得られた予備重合触媒と有機アルミニウム化合物からなる、高活性かつ良粒子性状のポリマーを製造可能なオレフィン重合触媒及び該オレフィン重合触媒を使用したポリオレフィンの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、オレフィンを、メタロセン化合物及びアルミノキサン化合物からなる触媒系の存在下に重合することにより高い活性でポリオレフィンを製造することはすでに知られている(特公平4-12283号公報、特開昭60-35007号公報)。

【0003】しかしながら、これらの触媒系は重合活性には優れるが反応系に可溶であるために、得られるポリオレフィン粒子は、粒子形態が不定形で嵩比重が小さく微粉が多いなど、粒子性状が極めて悪いものであり、製造工程上の問題点を有している。

【0004】一方、これらの問題点を解決するために、前記の可溶性触媒系をシリカやアルミナなどの無機酸化物に担持せしめた固体触媒によりオレフィンの重合を行う方法も提案されている(特開昭60-35007号公



上記一般式中、Mは、周期律表第4b族の遷移金属原子を示す。 $(C_5H_4-mR^1_m)$ 、 $(C_5H_4-nR^2_n)$ は置換シクロペンタジエニル基を示し、mおよびnは、1~3の整数であり、 R^1 および R^2 は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~20の炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基、またはシクロペンタジエニル環上の2個の炭素原子と結合して炭化水素で置換されていてもよい1つ以上の炭化水素環を形成している炭化水素基である。また、式中、Qは、 $(C_5H_4-mR^1_m)$ および $(C_5H_4-nR^2_n)$ を架橋可能な基であって、2価の、炭化水素基、非置換シリレン基または炭化水素置換シリレン基である。 X^1 および X^2 は、同一または異なってもよく

報、同61-31404号公報、同61-108610号公報、同61-276805号公報、同61-296008号公報)。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これらの方法によって得られたポリオレフィン粒子は、微粉や粗粒が多く存在し嵩比重が低い上、固体触媒成分あたりの重合活性はいまだ満足の行くものではなく、触媒系の更なる高活性化、良粒子性状化が望まれていた。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、この課題を解決するために鋭意検討を行った結果、予めオレフィンを予備重合せしめて得られた固体成分をアルミノキサン化合物もしくは非配位性イオン化合物と接触処理した予備重合触媒と有機アルミニウム化合物からなる触媒系により、高活性かつ良粒子性状のポリオレフィンを効率よく製造でき、本発明の目的を達成し得ることを見出し本発明を完成した。

【0007】即ち、本発明は、(1) 下記成分からなる触媒の存在下にプロピレンを予備重合させて得られた固体成分をアルミノキサン化合物もしくは非配位性イオン化合物と接触処理して得られた予備重合触媒と

[A]メタロセン化合物

[B]アルミノキサン化合物

[C]無機微粒子担体

(2) [D]有機アルミニウム化合物とからなるオレフィン重合用触媒および該触媒を使用してオレフィンを重合することを特徴とするポリオレフィンの製造方法である。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の予備重合方法で用いられるメタロセン化合物[A]は、オレフィンの重合に使用されることが公知の化合物が何ら制限なく採用される。

【0009】好ましいメタロセン化合物[A]は、下記一般式(1)で示されるキラルな化合物が挙げられる。

【0010】

く水素、ハロゲンまたは炭化水素基を示す。

【0011】好ましくは、一般式(1)において、Mがジルコニウム、ハフニウム原子であり、 R^1 、 R^2 が同一もしくは異なる炭素数1~20の炭化水素基、 X^1 および X^2 が、同一もしくは異なるハロゲン原子または、炭化水素基、Qが、炭化水素置換シリレン基であるキラルなメタロセン化合物である。

【0012】具体的なメタロセン化合物を例示するとrac-ジメチルシリレン(2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)(3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、rac-ジメチルシリレン(2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)

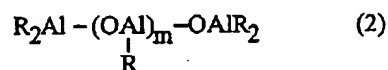
(3', 5'-ジメチルシクロペンタジエンル) ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルシリレン (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエンル) (2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエンル) ジルコニウムジクロライド、rac-ジメチルシリレン (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエンル) (2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエンル) ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルシリレンビス (2-メチル-インデニル) ジルコニウムジクロライド、rac-ジフェニルシリレンビス (2-メチル-インデニル) ジルコニウムジクロライド、rac-ジメチルシリレンビス (2-メチル-インデニル) ジルコニウムジメチル、rac-ジフェニルシリレンビス (2-メチル-インデニル) ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルシリレンビス (2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロライド、rac-ジフェニルシリレンビス (2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロライド、rac-ジメチルシリレンビス (2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジメチル、rac-ジフェニルシリレンビス (2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルシリレンビス (2, 4-ジメチル-インデニル) ジルコニウムジクロライド、rac-ジフェニルシリレンビス (2, 4-ジメチル-インデニル) ジルコニウムジクロライド、rac-ジメチルシリレンビス (2, 4-ジメチル-インデニル) ジルコニウムジメチル、rac-ジフェニルシリレンビス (2, 4-ジメチル-インデニル) ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロライド、rac-ジフェニルシリレンビス (2-メチル-4-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロライド、rac-ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジメチル、rac-ジフェニルシリレンビス (2-メチル-4-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルシリレンビス (2-メチル-4, 6-ジイソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロライド、rac-ジフェニルシリレンビス (2-メチル-4, 6-ジイソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロライド、rac-ジメチルシリレンビス (2-メチル-4, 6-ジイソプロピルインデニル) ジルコニウムジメチル、rac-ジフェニルシリレンビス (2-メチル-4, 6-ジイソプロピルインデニル) ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-t-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロライド、rac-ジフェニルシリレンビス (2-メチル-4-t-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロライド、rac-ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-t-ブチルインデニル) ジルコニウ

ムジメチル、rac-ジフェニルシリレンビス (2-メチル-4-t-ブチルインデニル) ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロライド、rac-ジフェニルシリレンビス (2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロライド、rac-ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジメチル、rac-ジフェニルシリレンビス (2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-ナフチルインデニル) ジルコニウムジクロライド、rac-ジフェニルシリレンビス (2-メチル-4-ナフチルインデニル) ジルコニウムジクロライド、rac-ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-ナフチルインデニル) ジルコニウムジメチル、rac-ジフェニルシリレンビス (2-メチル-4-ナフチルインデニル) ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルシリレンビス (2-メチル-ベンズインデニル) ジルコニウムジクロライド、rac-ジフェニルシリレンビス (2-メチル-ベンズインデニル) ジルコニウムジクロライド、rac-ジメチルシリレンビス (2-メチル-ベンズインデニル) ジルコニウムジメチル、rac-ジフェニルシリレンビス (2-メチル-ベンズインデニル) ジルコニウムジメチル等が挙げられる。また、上記のジルコニウムをハフニウムに代えた化合物も好適に用いられる。

【0013】本発明で用いられるアルミノキサン化合物[B]を説明する。アルミノキサン化合物は、一般式(2)または(3)で表されるアルミニウム化合物である。

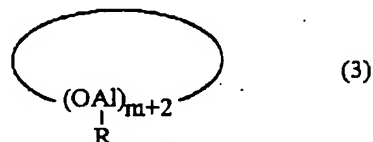
【0014】

【化1】



【0015】

【化2】



【0016】上記の一般式中、Rは、炭素数が1~6、好ましくは1~4のアルキル基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基が挙げられる。これらのうち特に好ましいのはメチル基であり、一部炭素数2~6のアルキル基を含んでいてもよい。mは、4~100の整数であり、好ましくは、6~80、特に好ましくは10~60である。

【0017】上記のアルミノキサンは、公知の種々の条件下に、製造する事ができる。例えば、トリアルキルアルミニウムを炭化水素溶媒中、直接水と反応させる方法。結晶水を有する硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、含水させたシリカゲル等を用いて炭化水素溶媒中で吸着した水分とトリアルキルアルミニウムを反応させる方法等が例示できる。

【0018】本発明において、無機微粒子担体[C]は無機酸化物が好ましく、具体的には SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 等またはこれらの混合物例えば、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ などを例示することができる。これらの中で SiO_2 および Al_2O_3 からなる群から選ばれたすくなくとも1種の成分を主成分として含有する担体が好ましい。

【0019】無機微粒子担体はその種類および製法により性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる担体は粒径が $10\sim 300\mu\text{m}$ 、好ましくは $20\sim 200\mu\text{m}$ 、比表面積が $50\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100\sim 700\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積が $0.3\sim 3.0\text{cm}^3/\text{g}$ 、好ましくは $0.5\sim 2.5\text{cm}^3/\text{g}$ である。無機微粒子担体は、通常 $150\sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $200\sim 800^\circ\text{C}$ で焼成して用いられる。

【0020】上記無機微粒子担体[C]1gに対するメタロセン化合物[A]の使用量は、第4b族原子で $0.005\sim 1\text{mmol}$ 、好ましくは $0.05\sim 0.5\text{mmol}$ の割合が望ましい。また、メタロセン化合物[A]に対するアルミノキサン化合物[B]の使用量は、Al原子のモル量に換算して、成分[A]中の第4b族原子1モルに対して、 $1\sim 200$ モルであり、好ましくは $15\sim 150$ モルである。

【0021】本発明に於いては、上記[A]、[B]及び[C]の各成分の存在下に、先ず、オレフィンの予備重合が行なわれる。

【0022】予備重合で用いる上記の各成分は一成分ずつ逐次添加してもよく、混合したものを一括添加してもよい。また、このときに[B]以外の有機アルミニウム化合物を重合系内の不純物を取り除くために添加することも可能である。好ましくは、触媒成分[C]に成分[A]及び[B]をあらかじめ接触させる方法が採用される。より好ましくは、触媒成分[C]に成分[B]を担持せしめた後、成分[A]を担持せしめる方法がより高活性で高い嵩比重のオレフィン重合体を得るために有効である。

【0023】予備重合触媒の調製で用いられるオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、4,4-ジメチル-1-ペン

テン、1-ヘプテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、4-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン等の α -オレフィン；シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン等の環状オレフィンが挙げられる。さらにスチレン、ジメチルスチレン類、アリルノルボルナン、アリルベンゼン、アリルナフタレン、アリルトルエン類、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロヘプタン、ジエンなどを用いることもできる。好ましくは、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、4-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、シクロペンテン、ビニルシクロヘキサンであり、特に好ましくは、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘプテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテンである。予備重合はオレフィンが95モル%以上の実質的に単独重合を行なうことが好ましい。

【0024】本発明の予備重合で最初に施こされるオレフィンの重合量は、触媒成分[A]、[B]及び[C]から形成される触媒1g当たり $0.1\sim 1000\text{g}$ 、好ましくは $1\sim 50\text{g}$ の範囲から選ばばよい。

【0025】上記予備重合は通常スラリー重合を適用させるのが好ましく、溶媒として、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエンなどの飽和脂肪族炭化水素若しくは芳香族炭化水素を単独で、又はこれらの混合溶媒を用いることができる。

【0026】また、予備重合温度は、 $-20\sim 100^\circ\text{C}$ 、特に $0\sim 60^\circ\text{C}$ の温度が好ましい。予備重合時間は、予備重合温度及び予備重合での重合量に応じ適宜決定すれば良く、予備重合における圧力は、限定されるものではないが、スラリー重合の場合は、一般に大気圧 $\sim 5\text{kg}/\text{cm}^2$ 程度である。各予備重合は、回分、半回分、連続のいずれの方法で行ってもよい。

【0027】各予備重合終了後には、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン等の飽和脂肪族炭化水素若しくは芳香族炭化水素を単独で、またはこれらの混合溶媒で洗浄することが好ましく、洗浄回数は通常の場合5~6回が好ましい。

【0028】プロピレンの予備重合を施こして得られた固体成分は、次いでアルミノキサン化合物もしくは非配位性イオン化合物との接触処理が行なわれる。

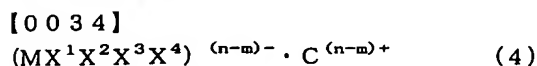
【0029】本発明に於いては、上記のように、予備重合の後にかかる接触処理を行うことが重要であり、先ず、プロピレンを予備重合し、次いで、得られた固体成分に対してアルミノキサン化合物もしくは非配位性イオン化合物による接触処理を行なうことが必須である。

【0030】従って、その逆の、先ずアルミノキサン化合物もしくは非配位性イオン化合物による接触処理を行い、次いでプロピレンを予備重合した場合は本発明の効果は得られない。

【0031】上記接触処理に用いられるアルミノキサン化合物は前述の予備重合で用いた、前記一般式(2)または(3)で表されるアルミニウム化合物が特に制限無く使用できる。

【0032】上記一般式において、Rは、炭素数が1~6、好ましくは1~4のアルキル基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基が挙げられる。これらのうち特に好ましいのはメチル基であり、一部炭素数2~6のアルキル基を含んでいてもよい。mは、4~100の整数であり、好ましくは、6~80、特に好ましくは10~60である。

【0033】また、非配位性イオン性化合物は、一般式(4)で表される化合物である。



上記一般式中、Mは、周期律表で示される第3A族からの原子、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 は、それぞれ水素原子、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基、有機メタロイド基または、ハロゲン原子を示す。Cは、カルボニウム、アンモニウム等のカウンターカチオンを示す。mは、Mの原子価で1~7の整数、nは、2~8の整数である。

【0035】具体的にこれらの化合物を例示すると、トリエチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリn-ブチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、メチルアニリウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジメチルアニリウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリメチルアニリウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリn-ブチルボラン、トリフェニルボラン、トリフェニルカルボニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン等が挙げられる。中でも、トリフェニルカルボニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン、ジメチルアニリウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートが好適に用いられる。

【0036】本発明の接触処理において、アルミノキサン化合物もしくは非配位性イオン化合物の使用量は任意であるが、アルミノキサン類を用いた場合の使用量(アルミノキサン化合物中のAl原子のモル量)は、成分[A]中の第4b族原子1モルに対して、0.1~100,000モルであり、好ましくは1~50,000モルである。さらに好ましくは10~30,000モルである。

【0037】また、非配位性イオン化合物を用いた場合の使用量(非配位性イオン化合物中の、第5A族原子のモル量)は、成分[A]中の第4b族原子1モルに対して、0.01~10,000モルであり、好ましくは0.1~5,000モルである。さらに好ましくは1~3,000モルである。

【0038】本発明において、接触処理は通常、溶媒中にアルミノキサン化合物もしくは非配位性イオン化合物を存在せしめ、これに前記固体成分を分散させて接触させる、スラリー法を適用するのが好ましい。上記溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエンなどの飽和脂肪族炭化水素若しくは芳香族炭化水素を単独で、又はこれらの混合溶媒を用いることができる。また、接触処理温度は、-20~100℃、特に0~60℃の温度が好ましい。接触処理時間は接触処理温度に応じ適宜決定すれば良く、好ましくは5~240分である。さらに好ましくは30~120分である。

【0039】接触処理は、回分、半回分、連続のいずれの方法で行ってもよい。接触処理終了後には、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン等の飽和脂肪族炭化水素若しくは芳香族炭化水素を単独で、またはこれらの混合溶媒で過剰の処理剤を洗浄することが好ましく、洗浄回数は通常の場合5~6回が好ましい。

【0040】本発明のオレフィン重合触媒は、上記方法によって接触処理された固体成分よりなる予備重合触媒と[D]の有機アルミニウム化合物とよりなる。

【0041】上記有機アルミニウム化合物[D]は、下記一般式(5)で表わされる化合物である。



上記一般式中、Rは、炭素数1~10のアルキル基、アリール基等の炭化水素基またはアルコキシ基を示す。Xはハロゲン原子を示す。mはAlの原子価で1~3の整数である。

【0043】かかる一般式で表わされる化合物として具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリn-プロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリn-ヘキシルアルミニウム、トリn-オクチルアルミニウム、トリn-デシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム類、ジエチル

アルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムモノブロマイド、ジエチルアルミニウムモノフルオライド等のジアルキルアルミニウムモノハライド類、メチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライド類のアルキルアルミニウムハライド類、ジエチルアルミニウムモノエトキシド、エチルアルミニウムジエトキシド等のアルコキシアルミニウム類が挙げられる。中でも、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウムが好適に用いられる。

【0044】該成分[D]の使用量は、特に制限されないが、一般には、成分[A]中の第4b族原子1モルに対して、1~50,000モルであり、好ましくは5~10,000モルである。さらに好ましくは10~5,000モルである。

【0045】本発明のオレフィン重合触媒の存在下に、オレフィンの重合が行われる。

【0046】かかるオレフィン重合触媒を使用すること以外の重合条件は、本発明の効果が認められる限り、特に制限はされないが、一般には次の条件が好ましい。

【0047】重合温度は、0~100℃、好ましくは、20~80℃の範囲から採用することが好適である。分子量調節剤として水素を共存させることもできる。また、重合は重合に用いるモノマー自身を溶媒とするスラリー重合、気相重合、溶液重合等のいずれの方法でもよい。重合形式は、回分式、半回分式、連続式の何れの方法でもよく、更に重合を条件の異なる2段以上に分けて行うこともできる。本重合の終了後には、重合系からモノマーを蒸発させ粒子状ポリマーを得ることができる。

【0048】本発明の本重合に用いられるオレフィンは、エチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセンあるいはこれらの誘導体等が挙げられる。また、重合はオレフィンの単独重合のほかランダム共重合やブロック共重合にも好適である。

【0049】

【発明の効果】以上の説明より、理解されるように、本発明によるオレフィン重合用触媒を使用してオレフィンを重合することにより、高活性で粒子性状に優れたポリオレフィンを製造することができる。

【0050】

【実施例】以下に実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0051】尚、以下の実施例及び比較例において得られた重合体の諸物性の測定方法は次のとおりである。

【0052】(1)メルトフローレート(MFRと略す)

ASTM D1238に準拠した。

【0053】(2)高比重

ASTM D1895に準拠した。

【0054】(3)安息角

「粉体物性測定法」(早川宗八郎著)97頁によった。即ち、底部中央に直径10mmの出口を有する内径68mm、高さ48mmの円筒容器内に、該円筒容器上50mmの高さに設けたロートよりポリマーを落とし、該円筒容器を充てんした後、出口を開放して静止状態のポリマーを流出させ、容器内に残留した粉体層の傾斜を安息角として測定した。

【0055】(4)粒度分布

目開き75,125,250,355,500,710,1180 μ mのふるいに、ポリマー約5gを装填しふるい振とう機に10分かけて分級した。

【0056】実施例1

【担持メタロセン触媒の調製】シリカゲル担持メチルアルミノキサン(MAO on SiO₂、ウィットコ社製、25wt%-Al品)10gにrac-ジメチルシリレンビス-1-(2-メチル-ベンズインデニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液100ml(0.005mmol/mlトルエン溶液)を加え、室温で30分間攪拌した。次にその反応混合物を濾過し、得られた固体をトルエン50mlで2回洗浄後、減圧下乾燥させることによりシリカゲルに担持されたメタロセン触媒(以下、担持メタロセン触媒という。)を得た。担持メタロセン触媒1g当たり0.045mmolのメタロセンが担持されていた。

【0057】【予備重合】N₂置換を施した11オートクレーブ中に精製ヘプタン200ml、トリイソブチルアルミニウム50mmol、及びメタロセン触媒成分をZr原子換算で5mmol装入した後、プロピレンを担持メタロセン触媒成分1gに対し5gとなるように1時間連続的に反応器に導入し予備重合を施した。なお、この間の温度は15℃に保持した。1時間後プロピレンの導入を停止し、反応器内をN₂で十分に置換した。得られたスラリーの固体成分を精製ヘプタンで6回洗浄した。

【0058】【接触処理】N₂置換を施した11オートクレーブ中に精製ヘプタン200ml、及び前記の固体成分を担持メタロセン触媒成分で50g装入した後、メチルアルミノキサンを50mmol反応器に導入し接触処理を施した。なお、この間の温度は15℃に保持した。1時間後、得られたスラリーの固体成分を精製ヘプタンで6回洗浄して予備重合触媒を得た。

【0059】【本重合】内容積2m³の重合槽にプロピレンを600kg挿入し、トリイソブチルアルミニウム612mmolを導入し、重合槽の内温を55℃に昇温した。次いで、前記の接触処理によって得られた予備重合触媒を、担持メタロセン触媒として20gとなるように装入した。続いてオートクレーブの内温を60℃まで

昇温し2時間重合を行った。終了後、未反応のプロピレンをバージし、70℃で1時間乾燥を行うことにより白色顆粒状の重合体198kgを得た。

【0060】結果を表1に示す。

【0061】実施例2、3

実施例1の担持メタロセン触媒の調製において、rac-ジメチルシリレンビス-1-(2-メチル-ベンズインデニル)ジルコニウムジクロリドの代わりにrac-ジフェニルシリレンビス-1-(2-メチル-ベンズインデニル)ジルコニウムジクロリド(実施例2)、rac-ジメチルシリレンビス-1-(2-メチル-インデニル)ジルコニウムジクロリド(実施例3)を使用した以外は実施例1と同様の操作を行った。結果を表1に示した。

【0062】実施例4、5

実施例1の接触処理に於いて、メチルアルミノキサン代わりにトリフェニルカルボニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラン(実施例4)、ジメチルアニリウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート(実施例5)を使用した以外は、実施例1と同様に行った。結果を表1に示した。

【0063】実施例6、7

実施例1の予備重合に於いて、プロピレンの重合量を表1に示したように行った以外は、実施例1と同様に行っ

た。結果を表1に示した。

【0064】比較例1

実施例1に於いて予備重合を施こした後、接触処理を行なわなかった以外は実施例1と同様の操作を行った。結果を表1に示した。

【0065】比較例2

実施例1において予備重合を行なわなかった以外は実施例1と同様の操作を行った。結果を表1に示した。

【0066】比較例3

実施例1において、先ず接触処理を行ない、次いでプロピレンの予備重合を行なった以外は実施例1と同様の操作を行った。結果を表1に示した。

【0067】比較例4、5

実施例1において予備重合を施した後接触処理を行わずに、本重合時にメチルアルミノキサン500mmol(比較例4)、トリフェニルカルボニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラン500mmol(比較例5)を重合槽に導入した以外は実施例1と同様の操作を行った。得られた重合体は、微粉及び重合体粒子同士が互着した粗粒の多いものであった。結果を表1に示した。

【0068】

【表1】

表1

	予備重合 倍率 (g-PP/g-cat)	重合活性 (g-PP/g-cat·2hr)	MFR (g/10min)	嵩比重 (g/cc)	安息角 (°)	粒度分布		
						平均粒径 (μm)	100 μm以下 (wt%)	1000 μm以上 (wt%)
実施例1	5	9,900	2.3	0.45	33.5	770	<0.3	<0.2
2	5	9,700	2.1	0.44	33.8	780	"	"
3	5	12,800	7.5	0.46	34.0	850	"	"
4	5	11,000	2.0	0.45	33.5	800	"	"
5	5	10,500	2.5	0.45	33.3	810	"	"
6	10	9,500	1.9	0.46	34.0	790	"	"
7	50	9,600	2.0	0.44	33.5	770	"	"
比較例1	5	6,700	2.5	0.43	35.3	680	<0.3	<0.2
2	-	7,200	2.3	0.38	45.8	660	1.5	2.0
3	5	6,400	2.5	0.44	34.5	660	<0.3	<0.2
4	5	12,100	2.0	0.37	43.8	820	5.1	10.2
5	5	10,800	2.2	0.36	44.0	830	4.7	11.8

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明のオレフィン重合用触媒の代表的

な調製方法と、該触媒を使用した重合手段を示すフローチャートである。

【図 1】

図 1

オレフィン重合用触媒およびポリオレフィンの製造方法

